

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 601 453 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 93119343.7

Int. Cl.⁵: **C01F 7/42, C01F 7/30,
C09K 3/14, C04B 35/10**

Anmeldetag: 01.12.93

Priorität: 10.12.92 DE 4241625

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.94 Patentblatt 94/24

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE FR GB IT NL SE

Anmelder: **VEITSCH-RADEX
AKTIENGESELLSCHAFT FÜR FEUERFESTE
ERZEUGNISSE**
Mommengasse 35
A-1040 Wien(AT)
Anmelder: Treibacher Chemische Werke
Aktiengesellschaft
Postfach 31
A-9330 Treibach(AT)

Erfinder: Riepl, Karl, Dr.
Freiheitsplatz 4
A-8010 Graz(AT)
Erfinder: Mosser, Jakob, Dipl.-Ing.
Gösserstrasse 81A
A-8700 Leoben/Göss(AT)
Erfinder: Skale, Franz, Dr.
Warmbader Allee 15
A-9500 Villach(AT)
Erfinder: Zeiringer, Hans
Passerring 48
A-9321 Kappl(AT)

Vertreter: **Becker, Thomas, Dr., Dipl.-Ing. et al**
Patentanwälte Becker & Müller
Eisenhüttenstrasse 2
D-40882 Ratingen (DE)

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Teilchen, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Aluminiumoxid-Pulver sowie dessen Verwendung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Teilchen sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes Aluminiumoxid-Pulver sowie dessen Verwendung.

EP 0 601 453 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sinteraktiven, weitestgehend sphärischen Aluminiumoxid-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser $< 1,0 \mu\text{m}$, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Aluminiumoxid-Pulver sowie dessen Verwendung.

Aluminiumoxid-Pulver finden als Pigmente, Schleif- und Poliermittel, in feuerfesten oder feuerbeständigen Erzeugnissen, in der Keramik, als Katalysatorwerkstoff oder als Füllstoff sowie für Beschichtungen Anwendung.

Ausschlaggebend für die technische Verwendung von Aluminiumoxid sind seine chemische Beständigkeit, gute mechanische Festigkeiten, insbesondere ein günstiges Verschleißverhalten, der hohe elektrische Widerstand und die gute Temperaturbeständigkeit. Zudem ist Aluminiumoxid nicht toxisch.

Für die Herstellung hochwertiger keramischer, insbesondere feuerfester Erzeugnisse werden vor allem folgende Eigenschaften gefordert:

- hohe Sinteraktivität (insbesondere durch geringe Korngrößen)
- Minimierung der den Sinterprozeß hemmenden oder ein unerwünschtes Kornwachstum fördernden Verunreinigungen,
- möglichst geringe Gehalte an schmelzphasenbildenden Begleitstoffen,
- gute Verarbeitbarkeit (Preßbarkeit),
- hohe Gründichte.

Zur Erreichung hoher Grünstandsfestigkeiten (Gründichten) ist auch eine geringe Porosität der einzelnen Teilchen (Pulverteilchen) erforderlich.

Es sind eine Reihe thermischer, naßchemischer, mechanischer und physikalischer Verfahren zur Herstellung von sinteraktiven, mikrokristallinen Al_2O_3 -Teilchen und Pulvern bekannt.

Dazu gehören die thermische Zersetzung und nachfolgende Calcination von gereinigtem Alaun (Ammonium-Aluminiumsulfat) oder die thermische Zersetzung von Aluminiumchlorid nach dem sogenannten Sprührostverfahren. Die Nachteile bei derartigen thermischen Umsetzungen von Aluminiumsalzen liegen in einem hohen Preis für die entsprechenden Anlagen und den im Oxid zurückbleibenden Salzresten, die zu einem erhöhten Kornwachstum während des Sinterprozesses beitragen können.

Zur Herstellung von feinteiligem Aluminiumoxid ist es auch bekannt, eine nach dem sogenannten Bayer-Verfahren hergestellte Tonerde aufzumahlen. Diese Feinmahlung ist jedoch sehr aufwendig und um so langwieriger, je feiner das Material aufgemahlen werden soll, so daß sich Teilchen unter $1 \mu\text{m}$ - falls überhaupt - nur mit einem extremen technischen Aufwand herstellen lassen. Die Morphologie der so hergestellten Pulverteilchen ist außerdem splittrig-körnig. Dies kann Nachteile im

rheologischen Verhalten verursachen.

Aus der US-A-4,818,515 ist die Herstellung von sphärischen Al_2O_3 -Teilchen in einem Verfahren bekannt, bei dem wasserhaltiges Aluminiumoxid einer speziellen, mehrstufigen, thermischen Behandlung unterzogen wird. Das Verfahren verlangt einen Ausgangsstoff, der aufgrund der erforderlichen Reinheit nur unter erheblichen Kosten herstellbar ist.

Schließlich lassen sich durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden feinteilige Calcinate herstellen, die jedoch je nach Calcinationsgrad eine zum Teil erhebliche Mikroporosität aufweisen, was in einem anschließenden Sinterprozeß zu einer entsprechenden (unerwünschten) Schwindung führt.

Die genannten Verfahren haben sich deshalb aus technischen und wirtschaftlichen Gründen für viele Masseanwendungen nicht durchgesetzt.

Der vorliegenden Erfindung liegt danach die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzubieten, das auf relativ kostengünstige Weise die Herstellung sehr feiner Aluminiumoxid-Teilchen im Submikronbereich ($< 1,0 \mu\text{m}$) ermöglicht, wobei eine weitestgehend sphärische Kornform, eine geringe Porosität und damit gute Verdichtungs- und Sintereigenschaften angestrebt sind, um die Anwendung für die eingangs genannten Zwecke zu ermöglichen beziehungsweise zu optimieren.

Dieses Ziel wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art erreicht, das sich durch folgende Schritte auszeichnet:

- Einbringen eines Aluminiumträgers wie Al oder Al_2O_3 in ein Ofenaggregat,
- Erwärmung des Aluminiumträgers,
- Reduktion des Aluminiumträgers, soweit er nicht als metallisches Aluminium eingebracht ist, zu metallischem Aluminium und/oder Aluminiumcarbiden (einschließlich Aloxidcarbiden)
- Erhöhung der Ofentemperatur auf einen Wert, bei dem das metallische Aluminium bzw. die Aluminiumcarbide verdampfen,
- anschließende Oxidation des metallischen Aluminiums bzw. seiner Carbide zu Aluminiumoxid im Gasstrom und
- Einleitung des Gasstromes in einen Filter, wobei
- die Temperatur, Atmosphäre und Verweilzeit der Aluminiumoxid-Teilchen im Gasstrom entsprechend der gewünschten Teilchengröße eingestellt wird.

Ausgehend von beispielsweise stückigem Aluminiumoxid wird dieses also zunächst zu metallischem Aluminium und/oder Aluminiumcarbiden reduziert, diese danach bzw. parallel verdampft und schließlich auf geeignete Weise reoxidiert, bevor die so sekundär gebildeten Aluminiumoxid-Teilchen in einem Filter abgeschieden werden.

Dabei kommt es zur Erreichung der aufgabengemäß formulierten Feinteiligkeit der Aluminiumoxid-Partikel ganz wesentlich darauf an, die im Gasstrom geführten Al_2O_3 -Teilchen im Gasstrom in den anschließenden Filter zu führen. Je kürzer die Verweildauer der Al_2O_3 -Teilchen im Gasstrom ist, um so geringer ist die Partikelgröße, die sekundär auch über die Temperatur und (oxidierende) Atmosphäre des Gasstroms gesteuert werden kann.

Zur Erzielung möglichst feinteiliger Al_2O_3 -Teilchen wird der Filter demzufolge unmittelbar an die vorstehend beschriebene Oxidationsstufe angeschlossen.

Als Ofenaggregat hat sich ein elektrischer Lichtbogenofen als besonders vorteilhaft erwiesen. Dieser wird nach einer Ausführungsform der Erfindung mit Stromdichten zwischen 10 und 50 A/cm², im bevorzugten Bereich zwischen 15 und 30 A/cm² betrieben.

Zur Erhöhung der wirksamen Verdampfungsleistung hat sich die Zugabe eines Reduktionsmittels (wie Kohlenstoff) bei der Reduktionsreaktion von Aluminiumoxid zu Aluminium, Aluminiumcarbid oder Aluminiumoxycarbid als vorteilhaft erwiesen. Auch kohlenstoffabgebende Verbindungen können in diesem Sinne verwendet werden.

Die anschließende Oxidation des dampfförmigen Aluminiums und/oder kondensierter Aluminiumteilchen kann durch externe Sauerstoffzufuhr beschleunigt werden. Hierdurch wird es möglich, bei nur kurzer Verweilzeit der Teilchen in der Oxidationsstufe diese anschließend sofort in einem geeigneten Filter, beispielsweise einem Schlauchfilter, abzuscheiden.

Alternativ kann die Oxidationsstufe so ausgebildet sein, daß Aluminiumteilchen in einen Ofenabschnitt geführt wird, bei dem eine oxidierende Atmosphäre besteht.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich sinteraktive sphärische Aluminiumoxid-Teilchen mit einer Dichte bis 3,97 g/cm³ und einer spezifischen Oberfläche zwischen 0,5 und 60 m²/g herstellen.

Das Verfahren ermöglicht die Bildung von Aluminiumoxid-Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße deutlich unter 1 µm, durch entsprechende Einstellung der Verfahrensparameter wie Temperatur, Atmosphäre und Verweilzeit der Al_2O_3 -Teilchen im Gasstrom sogar herunter bis 0,10 µm.

Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Al_2O_3 -Teilchen eine nahezu ideale sphärische (kugelförmige) Konfiguration aufweisen, so daß sich das Material besonders vorteilhaft zum Beispiel für Schleif- und Poliermittel oder in feuerfesten keramischen Werkstoffen (dort auch als Bindemittel bzw. Bindemittelkomponente) einsetzen läßt. Die Kugelform ist maßgeblich dafür verantwortlich, daß die Teilchen zu hervorragenden rheologischen Eigen-

schaften entsprechender Systeme beitragen.

Bei Verwendung eines Elektro-Lichtbogenofens kann das Aufgabegut ohne weiteres in stückiger Form vorliegen. Dabei ist die Verdampfungsleistung des auftretenden Lichtbogens von seinem Energieinhalt und der lokalen Lichtbogentemperatur abhängig. Bei Stromdichten im Bereich von 10 bis 50 A/cm² liegt die Verdampfungsleistung im Bereich zwischen 40 und 100 g Al_2O_3 /kwh.

Die Zusammensetzung der nach dem Verfahren erhaltenen Al_2O_3 -Teilchen ist abhängig vom eingesetzten aluminiumhaltigen Rohstoff (Aluminiumträger) und dem verwendeten Reduktionsmittel. Enthalten der Rohstoff und/oder das Reduktionsmittel Alkali- und/oder Erdalkalioxide, SiO_2 , Eisenoxid oder dergleichen, so sind diese Verunreinigungen nahezu quantitativ im Endprodukt wiederzufinden. Bei Verwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel, zum Teil aber auch durch Kohlenstoff aus den Elektroden des Ofens werden geringe Mengen Kohlenstoff freigesetzt oder es werden Carbide oder Oxycarbide gebildet. Im Endprodukt sind dann, falls die Reoxidation nicht vollständig abläuft, geringe Kohlenstoffgehalte bis zu etwa 0,5 Gew.-% möglich, die durch thermische Nachbehandlung (zum Beispiel eine Glühbehandlung) bei Bedarf weiter reduziert werden können.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben:

In einen Elektrolichtbogenofen mit Graphit-Elektroden wird ein Gemisch aus 85 Gew.-Teilen stückigem Aluminiumoxid und 15 Gew.-Teilen Graphitgrieß eingebracht. Nach Zünden des Lichtbogens bildet sich anfangs ein Schmelzsumpf aus Aluminiumoxid, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ und Al_4C_3 , der als Schutzschicht für die Bodenzustellung des Ofens (die hier aus Kohlenstoffsteinen besteht) vorteilhaft ist. Die Leistung des Lichtbogens liegt im Bereich zwischen 150 und 180 kVA. Die Stromdichte beträgt zwischen 16 und 23 A/cm².

In der Folge kommt es zu einer Verdampfung des stückigen Ausgangsgutes unter Bildung von metallischem Aluminium und Aluminiumcarbiden, welche danach an Atmosphäre oder durch Sauerstoffzufuhr zu Al_2O_3 -Teilchen reoxidiert werden, bevor diese in einen Gewebefilter eingeleitet werden, wo sie sich zu über 99 Gew.-% abscheiden. Die durchschnittliche Größe der erhaltenen, überwiegend sphärischen Aluminiumoxid-Pulverteilchen liegt bei 0,2 µm. Die Dichte des Materials beträgt 3,8 g/cm³. Die spezifische Oberfläche liegt bei 9,8 m²/g.

Bei einer Zusammensetzung des Al_2O_3 -Einsatzgutes von

0,03 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
0,014 Gew.-% Fe_2O_3
0,03 Gew.-% MgO
0,03 Gew.-% SiO_2

Rest Al_2O_3

wird ein Al_2O_3 -Pulver mit folgender Teilchenzusammensetzung erhalten:

0,037 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

0,03 Gew.-% Fe_2O_3

0,05 Gew.-% MgO

0,08 Gew.-% SiO_2

0,37 Gew.-% C

Rest Al_2O_3 .

Die Erhöhung der Verunreinigungen stammt dabei aus dem Ascheanteil des zur Reduktion verwendeten Graphits sowie den Elektroden des Ofens.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von sinteraktiven, weitestgehend sphärischen Aluminiumoxid-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser $< 1,0 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,5 \mu\text{m}$, mit folgenden Schritten:

1.1 Einbringen eines Aluminiumträgers, wie metallischem Aluminium oder Aluminiumoxid in ein Ofenaggregat,

1.2 Erwärmung des Aluminiumträgers,

1.3 Reduktion des Aluminiumträgers, soweit nicht als metallisches Aluminium eingebracht, zu metallischem Aluminium und/oder Aluminiumcarbiden,

1.4 Erhöhung der Ofentemperatur auf einen Wert, bei dem das metallische Aluminium bzw. die Aluminiumcarbide verdampfen,

1.5 anschließende Oxidation des metallischen Aluminiums bzw. seiner Carbide zu Aluminiumoxid im Gasstrom und

1.6 Einleitung des Gasstroms in einen Filter, wobei

1.7 die Temperatur, Atmosphäre und Verweilzeit der Aluminiumoxid-Teilchen im Gasstrom entsprechend der gewünschten Teilchengröße eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß der Aluminiumträger in stückiger Form eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß die Verdampfung in einem elektrischen Lichtbogenofen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3 mit der Maßgabe, daß die Stromdichte 10 bis 50 A/cm^2 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4 mit der Maßgabe, daß die Stromdichte 15 bis 30 A/cm^2 beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit der Maßgabe, daß als Reduktionsmittel

Kohlenstoff oder kohlenstoffabgebende Verbindungen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Maßgabe, daß in der Oxidationsstufe Sauerstoff in den Gasstrom eingeblasen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Maßgabe, daß die Oxidation des dampfförmigen Aluminiums bzw. der Aluminiumcarbide zu Aluminiumoxid durch Einleiten des Aerosols in einen Ofenabschnitt mit oxidierender Atmosphäre erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit der Maßgabe, daß die Abscheidung der Aluminiumoxidteilchen in einem Schlauchfilter erfolgt.

10. Sinteraktives, weitestgehend sphärisches Aluminiumoxid-Pulver, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Dichte von 2,5 bis 3,97 g/cm^3 und eine spezifische Oberfläche von 0,5 bis 60 m^2/g aufweist.

11. Aluminiumoxid-Pulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Dichte zwischen 3,2 und 3,97 g/cm^3 und eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und 20 m^2/g aufweist.

12. Aluminiumoxid-Pulver nach Anspruch 10 oder 11 mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 0,05 und 0,3 μm .

13. Verwendung eines Aluminiumoxid-Pulvers nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als Schleif- und Poliermittel.

14. Verwendung eines Aluminiumoxid-Pulvers nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als Bindemittel in feuerfesten keramischen Werkstoffen.

15. Verwendung eines Aluminiumoxidpulvers nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als Füllstoff.

16. Verwendung eines Aluminiumoxidpulvers nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als Katalysatorwerkstoff.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 601 453 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93119343.7

(51) Int. Cl.⁵: **C01F 7/42, C01F 7/30,
C09K 3/14, C04B 35/10,
C08K 3/22, B01J 21/04**

(22) Anmeldetag: 01.12.93

(30) Priorität: 10.12.92 DE 4241625

A-9330 Treibach (AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.94 Patentblatt 94/24

(72) Erfinder: Riepl, Karl, Dr.
Freiheitsplatz 4
A-8010 Graz (AT)
Erfinder: Mosser, Jakob, Dipl.-Ing.
Gösserstrasse 81A
A-8700 Leoben/Göss (AT)
Erfinder: Skale, Franz, Dr.
Warmbader Allee 15
A-9500 Villach (AT)
Erfinder: Zeiringer, Hans
Passerring 48
A-9321 Kappl (AT)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE FR GB IT NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 07.12.94 Patentblatt 94/49

(71) Anmelder: VEITSCH-RADEX
AKTIENGESellschaft FÜR FEUERFESTE
ERZEUGNISSE
Mommengasse 35
A-1040 Wien (AT)
Anmelder: Treibacher Chemische Werke
Aktiengesellschaft
Postfach 31

(74) Vertreter: Becker, Thomas, Dr., Dipl.-Ing. et al
Patentanwälte Becker & Müller
Eisenhüttenstrasse 2
D-40882 Ratingen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Teilchen, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Aluminiumoxid-Pulver sowie dessen Verwendung.

(57) Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Teilchen, ein nach diesem Verfahren hergestelltes Aluminiumoxid-Pulver sowie dessen Verwendung. Das Verfahren zur Herstellung von sinteraktiven, weitestgehend sphärischen Aluminiumoxid-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser $<1,0\mu\text{m}$, vorzugsweise $<0,5\mu\text{m}$, umfaßt folgende Schritte:

- 1.1 Einbringen eines Aluminiumträgers, wie metallisches Aluminium oder Aluminiumoxid in ein Ofenaggregat,
- 1.2 Erwärmung des Aluminiumträgers,
- 1.3 Reduktion des Aluminiumträgers, soweit nicht als metallisches Aluminium eingebracht, zu metallischem Aluminium und/oder Aluminiumcarbiden,
- 1.4 Erhöhung der Ofentemperatur auf einen Wert, bei dem das metallische Aluminium bzw. die Aluminiumcarbide verdampfen,
- 1.5 anschließende Oxidation des metallischen Aluminiums bzw. seiner Carbide zu Aluminium-

oxid im Gasstrom und

1.6 Einleitung des Gasstroms in einen Filter, wobei

1.7 die Temperatur, Atmosphäre und Verweilzeit der Aluminiumoxid-Teilchen im Gasstrom entsprechend der gewünschten Teilchengröße eingestellt wird.

EP 0 601 453 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 9343

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	BE-A-538 477 (SOLUMETA) * das ganze Dokument *	1-12	C01F7/42 C01F7/30
Y	---	13-16	C09K3/14 C04B35/10
X	FR-A-2 243 153 (THE ELECTRICITY COUNCIL)	1-12	C08K3/22
Y	* das ganze Dokument *	13-16	B01J21/04
X	EP-A-0 188 388 (MONTEDISON) * Anspruch 1; Abbildungen *	10-12	
Y	* Seite 1, Absatz 3 *	13-16	
D	& US-A-4 818 515 (CORTESE) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 20, 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 160795k, M.YA. GEN ET AL. 'Aluminum oxide.' Seite 129 ; * Zusammenfassung *	8,13,14	
	& SU-A-967 029 ---		
A	DE-A-25 18 089 (CHEVALLEY) * Ansprüche 1,3,4 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C01F
A	SILIKATTECHNIK, Bd.40, Nr.8, 1989 Seiten 263 - 266 G.P.VISOKOV 'Plasmachemische Synthese hochdispenser Keramikpulver für die Mikroelektronik.' -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. September 1994	Zalm, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (01.92) (P04C03)



Publication Number: 0 601 453 A2

European Patent Application

Application Number: 93119343.7

Int Cl.: C01F 7/42, C01F 7/30,
C09K 3/14, C04B 35/10

Application Date: 12/01/93

Priority: 10.12.92 DE 424 1625

Publication Date of the Application:
06/15/94 Patent Gazette 94/25Named Contract Countries:
AT BE FR GB IT NL SEApplicant: VEITSCH – RADEX
AKTIENGESSELLSCHAFT FÜR FEUERFESTE
ERZEUGNISSE
Mommsengasse 35
A – 1040 Wien (AT)Applicant: Treibacher Chemische Werke
Aktiengesellschaft
Postfach 31
A – 9330 Treibach (AT)Inventor: Rieol, Karl, Dr.
Freiheitsplatz 4
A – 8010 Graz (AT)Inventor: Mosser, Jakob, Dipl. – Ing.
Gösserstrasse 81A
A – 8700 Leoben/Göss (AT)Skale, Franz, Dr.
Warmbader ALLEE 15
A – 9500 Villach (AT)Inventor: Zeiringer, Hans
Passerring 48
A – 9321 Kappl (AT)Representatives: Becker, Thomas, Dr., Dipl. –
Ing. et al
Patent Attorneys, Becker & Müller
Eisenhüttenstrasse 2
D – 40882 Ratingen (DE)

A process for the manufacturing of aluminum oxide particles, an aluminum oxide powder that is produced following said process, and the application of said powder.

The invention is concerned with a process for the manufacturing of aluminum oxide powder that is produced following said process, and the application of said powder.

The invention is concerned with a process for the production of sintering active, mainly spherical aluminum oxide particles that possess a median particle dimension of $< 1.0 \mu\text{m}$, and it is also concerned with an aluminum oxide powder that is produced following said process, as well as with the utilization of said products.

Aluminum oxide powders are utilized as pigments, with grinding and polishing medias, with fire retardant or fire resistant products, in ceramics, as a catalyst material, or as filler substances, as well as for coatings.

Determining for the technical utilization of aluminum oxide are its chemical stability, its good mechanical characteristics, specifically its advantageous wear characteristics, its high electrical resistance, and its good temperature stability. Additionally, aluminum oxide is non-toxic.

The following characteristics are required for the production of high quality ceramic, specifically for fire resistant products:

- high sintering activity (specifically due to small particle dimension)
- minimization of impurities that advance the undesirable particle growth or hinder the sintering process,
- as low as possible content of additives that create the melting phase,
- easy to process (pressing into shapes),
- high green density.

In order to achieve a high green stand resistance (green density), a limited porosity of the individual particles (powder particles) is also required.

A number of thermal, wet chemistry, and physical processes are known for the production of sintering active, microcrystalline Al_2O_3 particles and powders.

Belonging to these processes are the thermal degradation and subsequent calcination of purified alun (ammonia aluminum sulfate), or the thermal degradation of aluminum chloride following the so-called spray screen process. The disadvantages with thermal conversion processes of this nature that are utilized with aluminum salts are the high costs for the applicable machinery, as well as the salt remnants that are present, and that can add to an increased particle growth during the sintering process.

For the production of small particle aluminum oxide, it is also known to grind up alumina that is produced following the so-called Bayer process. However, this fine grinding is very involved and takes a long time, and said time duration depends on the degree of the dimension of said small particles. This means, that particles that are sized smaller than $1 \mu\text{m}$ – for the case that they can be produced at all – can only be produced with extremely high technical involvement. Furthermore, the morphology of the such produced powder particles is splintery grainy. This can lead to disadvantages concerning the rheological characteristics.

Known from the US-A-4,818,515 is the production of spherical Al_2O_3 particles by means of a process with which water containing aluminum oxide will be subject to a multi stepped thermal treatment. Said process requires a feedstock that can only be produced with high costs involved due to its purity.

Finally, it is also possible to produce small particle calcinates by means of hydrolysis of aluminum alkoxides. However, said substances partially possess quite a high micro porosity depending on the degree of calcination. Said porosity will lead in a subsequent sintering process to a relevant (undesirable) waning.

Because of these facts, and also because of technical and economical reasons, the mentioned processes were not able to establish themselves for mass applications. Because of this, the scope of the presented invention is to provide a process that enable the production of very small aluminum oxide particles in the sub micron-range ($< 1 \mu\text{m}$) in a relatively economical manner, with which a mostly spherical particle shape, a low porosity, and thus a good ability to achieve high densities and good sintering characteristics are strived for, to enable, respectively optimize its application for the above mentioned purposes.

This scope will be achieved with the support of the process that is mentioned in the beginning, and that is characterized by means of the following steps:

- introduction of an aluminum carrier such as Al or Al_2O_3 into an oven apparatus
- heating of said aluminum carrier,
- reduction of said aluminum carrier, for the case that it was not introduced in the form of metallic aluminum, into metallic aluminum and/or aluminum carbides (including aloxi carbides),
- increasing of the oven temperature to a value, at which said metallic aluminum, respectively, the aluminum carbides will be vaporized,
- subsequent oxidation, inside of a gas flow, of the metallic aluminum, respectively, of its carbides into aluminum oxide, and
- introduction of said gas flow into a filter, while
- the temperature, atmosphere, and resting time of the aluminum oxide particles inside the gas flow will be adjusted according to the desired particle dimension.

Starting with, for example, pieces of aluminum oxide, said material thus will initially be reduced to metallic aluminum and/or aluminum carbides, which consequently will be, for example, vaporized parallel to each other, and which eventually will be re-oxidized in a suitable manner prior to the separation inside of a filter of the aluminum oxide particles secondarily created. in such a manner

Herewith, it is very important for achieving the tiny dimensions of the aluminum oxide particles that are part of the scope of the invention that are present in the gas flow will be introduced into the down stream installed filter. The shorter the lingering duration of the Al_2O_3 particles in the gas flow, the tinier the particle dimension that can also be controlled secondarily by means of the temperature and the (oxidizing) atmosphere of the gas flow.

Proven as being specifically advantageous as an oven apparatus is an electric arc oven. According to one execution example of the invention, said oven will be operated with current densities between 10 and 50 A/cm^2 , and in the herewith specifically preferred range between 15 and 30 A/cm^2 .

For the increase of effective vaporization performance, the addition of a reduction agent (such as carbon) showed to be advantageous with the reduction reaction of aluminum oxide to aluminum, aluminum carbide, or aluminumoxi carbide. Herewith, it is also possible to utilize carbon dispensing compounds for this purpose.

The subsequent oxidation of the steam like aluminum and/or of the condensed aluminum particles can be exhilarated by means of supplying external oxygen into the system. Herewith, it will become possible that the particles need to stay in the oxidation phase only for a short time duration, and that following said time duration, they can be precipitated immediately in a suitable filter, for example in a hose filter.

Alternatively, it is possible that the oxidation step is created in such a manner that aluminum particles are introduced into an oven section in which an oxidizing atmosphere is present.

It is possible with the support of the described process to produce sintering active, spherical aluminum oxide particles that possess a density of 3.97 g/cm^3 and a specific surface that ranges between 0.5 and $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

The process allows for the creation of aluminum oxide particles that possess a particle size of clearly less than $1 \text{ }\mu\text{m}$, and by means of relevant adjustments of the process parameter such as temperature, atmosphere and lingering duration of the Al_2O_3 particles in the gas flow, the particle size can be reduced down to $0.10 \text{ }\mu\text{m}$.

A specific advantage consists of the fact that the Al_2O_3 particles that are produced following the described process possess an almost ideal spherical (ball shaped) configuration, which allows for the specifically advantageous utilization, for example, for grinding and polishing media, or in fire resistant ceramic materials (herewith also as a binding agent, respectively, as a component of a binding agent. The ball shape is mainly responsible for the circumstance that the particles also add to outstanding rheological characteristics of relevant systems.

For the case that an electric arc oven will be utilized, it is possible that the introduction material can be present without any problems in the shape of large pieces. Herewith, the vaporization performance of the occurring electric arc depends on its energy content and the local electric arc temperature. With current densities in the range of 10 to 50 A/cm^2 , the vaporization performance is in the range of 40 to $100 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kwh}$.

The composition of the Al_2O_3 particles that are obtained with the support of this process depends on the utilized aluminum containing raw material (aluminum carrier), and on the utilized reduction agent. For the case that the raw material, and/or the reduction agent contain alkali, and/or earth alkali oxides, SiO_2 , ferric oxide, or similar substances, the impurities can be found again almost quantitative in the final product. For the case that carbon is utilized as a reduction agent, partially also because of the carbon in the electrodes of the oven, small amounts of carbon will be released, or carbides or oxycarbides will be created. For the case that the re-oxidation does not proceed fully, small amounts of carbon, of up to about 0.5 percent by weight, can be found in the final product, which can be reduced furthermore by means of a following thermal treatment (for example, by means of a glow treatment) if so desired.

In the following, the invention is described in more detail and with the support of an execution example:

A mixture consisting of 85 weight parts of aluminum pieces, and 15 weight parts of graphite grid is introduced into an electric arc oven that is equipped with graphite electrodes. Subsequent to the creation of the electric arc a melt sump is created initially that consists of aluminum oxide, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, and Al_4C_3 that is of advantage as a protective layer for the floor structure of the oven (that consists herewith of carbon stones). The energy of the electric arc lays in the range between 150 and 180 kVA. The current density ranges between 16 and 23 A/cm².

Subsequently, a vaporization of the introduced material pieces occurs, while metallic aluminum and aluminum carbides are created that consequently will be re-oxidized by means of the atmosphere, or with the support of additional oxygen introduction. Following this process the material will be introduced into a fabric filter, in which they precipitate by more than 99 percent by weight. The average size of the obtained aluminum oxide powder particles lays at 0.2 μm , and said particles possess a mostly spherical shape. The density of the material lays by 3.8 g/cm³. The specific surface area lays by 9.8 m²/g.

With the composition of the introduced Al_2O_3 material of:

0.03 percent by weight of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
0.014 percent by weight of Fe_2O_3
0.03 percent by weight of MgO
0.03 percent by weight of SiO_2
and the remainder is Al_2O_3

a solid Al_2O_3 powder with the following particle composition is obtained:

0.037 percent by weight of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
0.03 percent by weight of Fe_2O_3
0.05 percent by weight of MgO
0.08 percent by weight of SiO_2
0.37 percent by weight of C
and the remainder is Al_2O_3

The increase of the impurities comes from the ash contingent of the graphite that was used for the reduction, as well as from the electrodes of the oven.

Patent Claims

1. A process for the production of sintering active, mainly spherical aluminum oxide particles that possess a median particle dimension of < 1.0 μm , preferably of < 0.5 μm with the following steps:
 - 1.1 Introduction of an aluminum carrier, such as metallic aluminum, or aluminum oxide into an oven apparatus,
 - 1.2 Heating of the aluminum carrier,

- 1.3 Reduction of the aluminum carrier, for the case that non-metallic aluminum was introduced, into metallic aluminum, and/or aluminum carbides,
 - 1.4 Increasing of the oven temperature to a value, at which the metallic aluminum, and/or the aluminum carbides will vaporize,
 - 1.5 Subsequent oxidation of the metallic aluminum, respectively its carbides into aluminum oxide inside the gas flow, and
 - 1.6 Introduction of said gas flow into a filter, with which
 - 1.7 The temperature, atmosphere, and lingering time of the aluminum oxide particles inside of said gas flow is adjusted to correspond with the desired particle dimension.
2. A process according to claim 1 with the requirement that the aluminum carrier is introduced in the form of material pieces.
 3. A process according to the claims 1 or 2 with the requirement that the vaporization occurs inside of an electric arc oven.
 4. A process according to claim 3 with the requirement that the current density ranges around 10 to 50 A/cm².
 5. A process according to claim 4 with the requirement that the current density ranges around 15 to 30 A/cm².
 6. A process according to one of the claims 1 through 5 with the requirement that carbon, or carbon releasing compounds are utilized as reducing agent.
 7. A process according to one of the claims 1 through 6 with the requirement that oxygen will blow into the gas flow during the oxidation step.
 8. A process according to one of the claims 1 through 6 with the requirement that the oxidation of the vaporized aluminum, respectively, of the aluminum carbide into aluminum oxide will occur by means of introducing the aerosol into an oven section that contains an oxidizing atmosphere.
 9. A process according to one of the claims 1 through 8 with the requirement that the precipitation of the aluminum oxide particles occurs inside of a hose filter.
 10. Sintering active, mostly spherically shaped aluminum oxide powder that is produced according to one of the claims 1 through 9, characterized in such a way that it possesses a density between 3.2 and 3.97 g/cm³, and a specific surface of 0.5 to 60 m²/g.
 11. An aluminum oxide powder according to claim 10, characterized in such a way that it possesses a specific density between 3.2 and 3.97 g/cm³, and a specific surface between 4 and 20 m²/g. b
 12. An aluminum oxide powder according to claim 10 or 11 with a median particle size between 0.05 and 0.3 μm.
 13. Utilization of an aluminum oxide powder according to the claims 10 through 12 as a grinding or polishing agent.
 14. Utilization of an aluminum oxide powder according to the claims 10 through 12 as a binding agent in fire resistant ceramic materials.

15. Utilization of an aluminum oxide powder according to the claims 10 through 12 as filler material.
16. Utilization of an aluminum oxide powder according to the claims 10 through 12 as catalyst material.

Translated by:
Dietmar Schlei
(815) 386-5779
(612) 735-2057

THIS PAGE BLANK (USPTO)